

Bei den Gesamtemissionen ergibt sich im Kraftwerks-Mix OECD-Europa für E-Mobile im Vergleich zu konventionellen Fahrzeugen in keinem Fall eine Verschlechterung. Es lassen sich bei den meisten Schadstoffen deutliche Verbesserungen errechnen, z. B. bei CO₂ eine Halbierung der Emissionen, zusätzlich positiv ist die bekannte Entlastung der Immissionssituation in Ballungsräumen. Das Solarmobil im Netzverbund soll man nicht als Randerscheinung abtun. Die konstruktive Herausforderung, ein Fahrzeug mit einer relativ kleinen Fläche an stationären Photovoltaikzellen betreiben zu

wollen, resultiert erfahrungsgemäß in äußerst innovativen Lösungen in bezug auf Wirkungsgradoptimierung und Leichtbau.

*Dipl.-Ing. Christoph Adametz
Schörgelgasse 16
A-8010 Graz*

*Dr. Andreas Dorda
Gersthofer Straße 140
A-1180 Wien*

*Dipl.-Ing. Bernd Fachbach
Neue-Welt-Höhe 31
A-8010 Graz*

Umweltaspekte und Recyclingfragen von Traktionsbatterien

Von Ch. Fabjan und H. Kronberger

Mit 11 Abbildungen



Einleitung

Unter den zahlreichen bekannten Schwierigkeiten, die der Einführung des E-Fahrzeuges in das gegenwärtige Verkehrssystem entgegenstehen, und den in den Weg gelegten Hindernissen, die vielfach von einer äußerst unsachlichen Polemik begleitet sind, stehen gegenwärtig die Umweltproblematik sowie die Entsorgung und das Recycling, d. h. die Wiederverwertung der Traktionsbatterien bzw. ihrer Komponenten wegen der geringen Zahl der im Einsatz befindlichen Fahrzeuge nicht im Mittelpunkt des Interesses. Für eine zukünftige Entwicklung, die mit einem raschen Anstieg der Verbreitung von E-Fahrzeugen verbunden sein wird, werden diese Fragen aber sowohl vom ökologischen wie auch ökonomischen Standpunkt aus nicht zu unterschätzende Bedeutung erlangen. Sie sollten daher rechtzeitig behandelt und überzeugenden Lösungen zugeführt werden, um die Kommerzialisierung, d. h. die Einführung in den Markt zu erleichtern.

Umweltbeeinträchtigungen, Risiken und Gefahrenpotential sind aus Sicht der Produktion, des — regulären — Betriebes, insbesondere aber in Schadensfällen z. B. als Unfallsfolgen und der Entsorgungs- bzw. Wiederverwertungsverfahren der verbrauchten Batterien zu berücksichtigen und abzuschätzen.

Die Entsorgung wird sich mit geeigneten Behandlungsmethoden, z. B. Verbrennung und Deponierung von Abfällen und Rückständen, von Batterieschrott bzw. verbrauchten Aggregaten sowie mit Verfahren für das Recycling und die Wiedergewinnung von Wertstoffen be-

fassen, unter Einschluß der Möglichkeit einer chemischen Umwandlung von Batteriekomponenten in andere brauchbare Stoffe.

Notwendige Voraussetzungen dafür sind ausreichende Materialmengen und vernünftige Konzentrationen der rezyklierbaren Stoffe sowie eine ökonomisch (Energieaufwand) und ökologisch adäquate Verfahrenstechnik und ein entsprechender Markt für die wiedergewonnenen Produkte sowie eine brauchbare Logistik (Sammlung, Transport).

Von großer Wichtigkeit werden begleitende gesetzliche Maßnahmen und Regulierungen sein. Als Anreiz kann gelten: die verbilligte Anschaffung der neuen Batterie nach Abgabe der Schrotteinheit sowie steuerliche Begünstigungen für Batterien, für deren Herstellung recycelte Materialien verwendet werden.

An den Beispielen der vielfach erprobten Blei/Schwefelsäurebatterie sowie der neuen Speichersysteme Zink/Brom und Natrium/Schwefel soll nun diese Thematik näher behandelt werden.

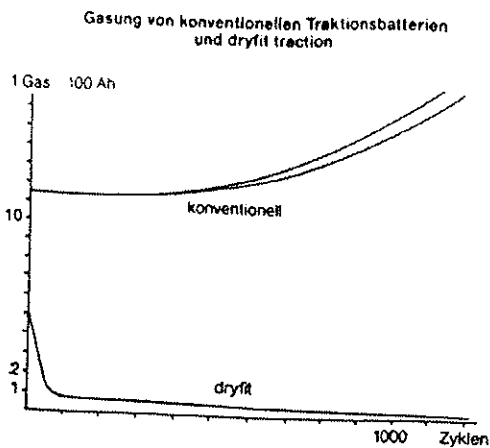
Umweltaspekte und Gefahrenquellen

Spezifische Gefahrenpotentiale der Blei-Schwefelsäurebatterie

1. Bildung von entflammaren bzw. explosiven Lade gasen (Wasserstoff): Tabelle 1 zeigt einige Daten von Wasserstoff (H₂) im Vergleich mit Erdgas (CH₄). Da das Auftreten von Gasung im allgemeinen nicht vollständig vermieden werden kann, bestehen hinsichtlich der Einhaltung von Vorsichtsmaßnahmen, d. h. ausrei-

Tabelle 1

	Wasserstoff H ₂	Erdgas CH ₄
Siedepunkt, °K	20,3	112
Verdampfungswärme, MJ/kg	0,45	0,51
Sättigungsdampfichte beim Siedepunkt relativ zur Luftdichte	1,05	1,38
Gasdichte relativ zur Luft (Normalbedingungen)	0,07	0,55
Diffusionskoeffizient, cm ² /sec	0,63	0,2
Entflammbarkeitsgrenze in Luft (Vol.-%)	4,1 bis 75	5,3 bis 15
Detonationsgrenze in Luft (Vol.-%)	18 bis 58	6,5 bis 14
Zündtemperatur, °K	850	807
Zündenergie, µJ	20	300
Flammentemperatur, °K	2400	2190
Flammgeschwindigkeit, m/sec	2,75	0,37
Flammenemissionsgrad	0,1	1,0



Beispiel: 24 V PzS 500 Ah
Wasserverbrauch über
1500 Zyklen

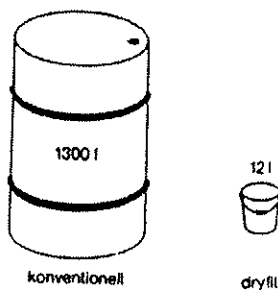


Abb. 1. Vergleich der Mengen des entwickelten Wasserstoffes (Gasung) beim Betrieb von herkömmlichen Blei/Schwefelsäure-Batterien und einer Dry-fit-Gelbatterie (nach Sonnenschein)

chender Belüftung von Räumen, Garagen usw. genaue Vorschriften. Sie kommen auch für Traktionsbatterien zur Anwendung und haben hinsichtlich der gemeinsamen Einstellung von E-Fahrzeugen mit Fahrzeugen, die mit Kraftstoffen (Verbrennungskraftmotor) betrieben

werden, aus Angst vor H₂ und elektrischen Entladungen (Funken) zu skurrilen Folgeerscheinungen geführt, die sich in dem Wiener Garagengesetz aus dem Jahr 1957 widerspiegeln, in der laut § 34/1 diese verboten wird [1]. Moderne Gel-Traktionsbatterien arbeiten weitgehend wartungsfrei, sind weitgehend gasdicht und mit einem inneren Gaskreislauf ausgestattet und verwenden anti-monfreie Gitterlegierungen; außerdem ist das Ladeverfahren genau auf diesen Batterietypus angepaßt, so daß nur minimale Wasserstoffbildung möglich ist (Abb. 1). Wie eine einfache Rechnung zeigt, besteht bei normalen Entlüftungsverhältnissen in Garagen, d. h. ausreichendem Luftaustausch, auch dann nicht die geringste Gefahr für die Erreichung der Entflammbarkeitsgrenzen für H₂, wenn bei einem vollständig mit E-Fahrzeugen belegten Raum bei gleichzeitiger Ladung aller Traktionsbatterien der *gesamte Ladestrom* ausschließlich für die Erzeugung von H₂, d. h. durch Wasserersetzung verbraucht würde [2]. Der § 32,4 des Wiener Garagengesetzes wäre demnach auch voll erfüllt!

Diese Bestimmungen sind daher als vollständig überholt anzusehen und werden von den Benutzern von E-Fahrzeugen zu Recht als unnötige und hinderliche Schikane empfunden. Ihre Änderung bzw. Abschaffung sollte daher so schnell wie möglich durchgesetzt werden.

2. Kontamination von Produktionsanlagen und Umwelt mit toxischen Bleiverbindungen bzw. Gefährdung von Menschen im Betrieb und als Anwender.

Fein verteiltes Blei und Bleiverbindungen sind wegen ihrer Toxizität für die Umwelt als gefährlich einzustufen. Die aus schadhaften oder bei Unfällen beschädigten bzw. zerstörten Batterien ausfließende aggressive Schwefelsäure ist ebenfalls ein Risikofaktor, obwohl bei Umgebungstemperatur etwa bis 50 °C keine merkliche Ausbreitung giftiger Stoffe vom Ort des Unfalls bzw. der zerstörten Batterie zu erwarten ist.

Deutlich verbessert wird die Situation wiederum durch die Einführung gasdichter GEL-Batterien, die den Elektrolyten in immobilisierter Form, d. h. aufgesaugt in einem feinverteilten Gel enthalten.

3. Gefährdung durch Brandeinwirkung oder Kurzschluß (hohe Gleichspannung), wobei ein Batteriebrand infolge von Kurzschlüssen oder Kontaktfehlern verursacht werden kann.

Als direkt brennbare Stoffe kommen in erster Linie Kunststoffteile des Gehäuses in Frage [3]. Unter der Annahme sehr ungünstiger Bedingungen, d. h. sehr hoher Temperaturen, könnten sich Zersetzungsprodukte der Schwefelsäure wie SO₂, SO₃ sowie feinverteilte Partikel von Bleioxiden in der Umgebung des Unfallortes ausbreiten (Verdampfung und Oxidation von Pb durch elektrische Entladungen, z. B. Lichtbogen). Im allgemeinen sind die Sicherheitsrisiken beim Betrieb von Bleibatterien vor allem im Freien als sehr gering einzustufen.

Das Gefahrenpotential (Umweltrisiken) der Zink/Brom-Batterie

1. Als Hauptrisiko wird die Tatsache angesehen, daß während der Ladung aktives Brom abgeschieden wird, z. B. liegt bei einer vollgeladenen 15-kWh-Einheit eine Menge von etwa 32,5 kg Brom vor. Brom ist in elementarer Form eine leicht verdampfende Flüssigkeit ($p_{\text{Br}}^{21^\circ\text{C}} = 0,23 \text{ bar}$), die wegen ihrer hohen Reaktionsfähigkeit (oxidierende Wirkung) und ihrer Lipoidlöslichkeit besonders aggressiv auf Haut und Schleimhäute (Bronchien)

wirkt (Bildung tiefer Nekrosen): MAK-Wert 0,1 ppm (0,7 mg/m³), Geruchsschwelle 0,01 ppm, 100–200 ppm stellen die tödliche Grenzkonzentration dar; Spitzenbegrenzung ($I = 2 \times \text{MAK}$, 5 min, 8 x pro Schicht) [4, 5]. Der entscheidende Kunstgriff für die Realisierbarkeit eines praktisch brauchbaren und in dieser Hinsicht beherrschbaren Zink-Brom-Akkus war die Speicherung des aktiven Broms in Form einer flüssigen, nichtwäßrigen Polybromidkomplexphase, die trotz Beibehaltung der erforderlichen elektrochemischen Eigenschaften die Nachteile und Gefahren des elementaren Broms weitgehend beseitigt [4] (Reaktion mit quarternären Ammoniumkationen, MEM⁺ und MEP⁺).

Dies äußert sich vor allem in einem stark verminderten Dampfdruck und daher nur geringer Bromabgabe an die Umgebung und fehlendem Angriff in Kontakt mit der menschlichen Haut bzw. Gewebe, d. h. es entstehen keine Verätzungen oder Wunden. Auch bei einer Temperatur von 60 °C beträgt der Bromdampfdruck über Polybromidkomplexen nur einige bis etwa 10% des atmosphärischen Druckes, der Dampfdruck, d. h. die Sättigungskonzentration gegenüber reinem flüssigem Brom ist auf etwa 1% vermindert (Abb. 2, 3).

Die Bromabgabe aus einem Bromkomplex, dessen Zusammensetzung der Polybromidphase bei 100% SOC (Ladezustand), also bei Vollladung entsprach, wurde in Abhängigkeit vom Luftdurchsatz (in der Praxis also der Windgeschwindigkeit) und der Temperatur 20–40 (50) °C untersucht:

Im Laborversuch werden hierbei Werte von einigen g/m³ bis einige 10 g/m³ Brom-Dampf bei 40 bzw. 50 °C ermittelt, die im Prinzip ein gravierendes Gefahrenpotential darstellen (Abb. 4).

Für die Übertragung dieser Resultate auf die Praxis wurde in einer Untersuchung des TÜV-Bayern ein sehr ungünstiger Fall angenommen, nämlich daß sich der gesamte Bromkomplex im Zustand der Vollladung einer 15-kWh-Einheit mit insgesamt 33,5 kg verfügbarem Bromanteil als Lache mit einer Ausdehnung von 10 m² am Boden verteilt, z. B. durch eine Zerstörung der Batterie als Folge eines Verkehrsunfalles.

Nach der Freisetzung setzt eine Verdampfung der Lache unter Bromabgabe ein, wobei sowohl eine mittlere Ausbreitungssituation und ein ungünstiger Fall hinsichtlich der atmosphärischen Verhältnisse und der Windgeschwindigkeit angenommen wurden. Es wurde unter Annahme einer konstanten Freisetzungsrates (geschwindigkeit) die maximale Dauer der Abgabe des (gesamten) Broms berechnet. Als einheitliche Emissionsdauer wurde allerdings ein praktischer Begrenzungswert von 1200 sec. (20 min) angenommen, die Zeit, die bis zur Entfernung des Bromkomplexes verstreicht.

Die Ergebnisse der Ausbreitungsberechnung für 20 °C sind in Abb. 5 dargestellt (bei 20 °C).

In einer Entfernung von etwa 50 m werden Immissionskonzentrationen registriert, die bei 20 °C etwa den MAK-Wert erreichen — in größeren Entfernungen aber darunter liegen; bei 50 °C und 50 m wird etwa der vierfache MAK-Wert, ab etwa 100 m dieser Grenzwert registriert. Die in unmittelbarer Lachenumgebung auftretenden Konzentrationen liegen jedoch deutlich höher und stellen ein erhebliches Gefahrenpotential für Menschen und Tiere dar, die nicht rechtzeitig aus dem Gefahrenbereich gebracht werden können [5].

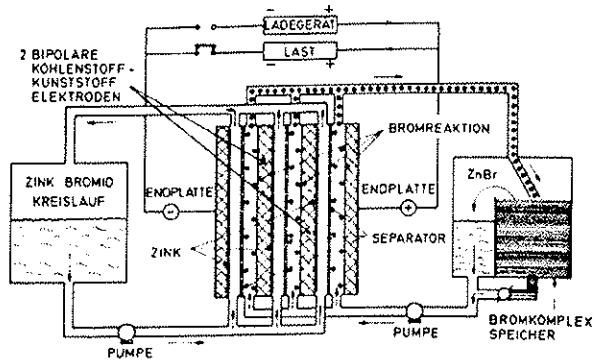


Abb. 2. Schematische Darstellung einer mehrzelligen Zink-Brom-Einheit, bipolares Zellenpaket, Elektrolyt-Zirkulation („flow battery“)

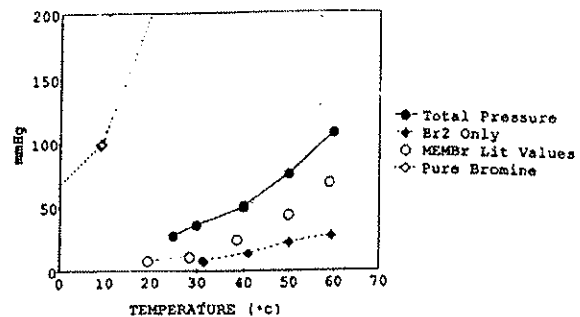


Abb. 3. Dampfdruck von elementarem Brom über einen MEMBr₂-Komplex als Funktion der Temperatur

Abdampftrate von Brom Vollgeladener Katholyt

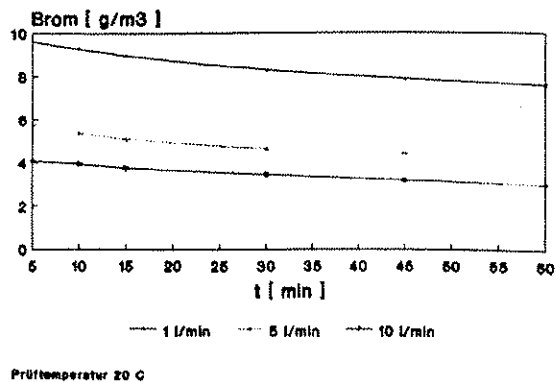


Abb. 4. Abdampfversuch mit einer Polybromidphase (Ladezustand 100%) bei 20 °C im Luftstrom

Zu diesem entworfenen Szenario muß betont werden, daß es als Modellfall unter „worst case“-Bedingungen entworfen wurde, dessen Wahrscheinlichkeit eines Eintretens als sehr gering einzuschätzen ist. Aktives Brom ist in größeren Mengen nur in geladenen Batterien vorhanden.

Ausbreitung nach Lachenverdampfung
bei 20 °C (Fall 2a)

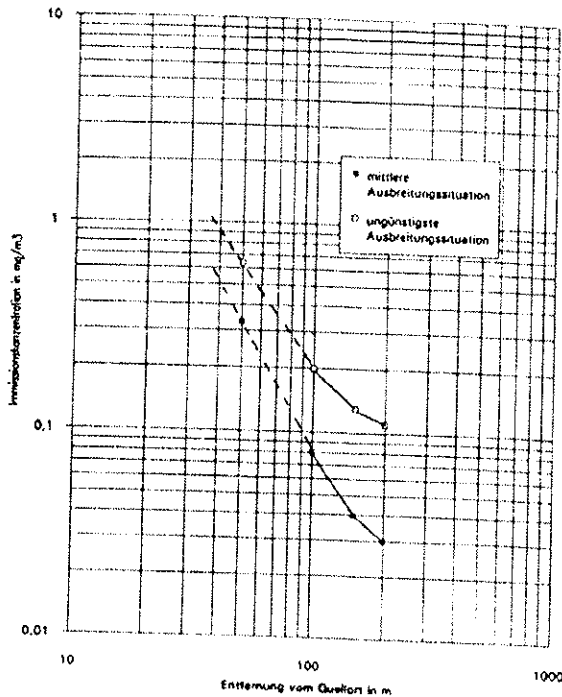


Abb. 5. Ausbreitung von Bromdampf aus einer Komplexlache (10 m²) bei verschiedenen atmosphärischen Bedingungen

1. In der Untersuchung wird 100%ige Vollladung der Batterie vorausgesetzt, die durchschnittlich verfügbare Brommenge ist daher deutlich geringer anzusetzen. Im entladenen Zustand sind praktisch keine Bromkomplexphase und daher auch nur sehr geringe Brommengen vorhanden.
2. Das vollständige Ausfließen des Bromkomplexes ist unwahrscheinlich, desgleichen die angenommene gleichmäßige Verteilung.
3. Der Einfluß der immer im Überschuß vorhandenen wäßrigen Lösung ist vernachlässigt. In deren Gegenwart bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten, wobei die bromreiche Phase infolge ihrer höheren spezifischen Dichte absinkt und von der wäßrigen Lösung — zumindest zum Teil — bedeckt wird, die Bromgabe vermindert sich dadurch.
4. Schließlich nimmt die abgegebene abgedampfte Brommenge aus der Komplexphase mit der Zeit ab, da sich die Zusammensetzung in Richtung geringerer Bromgehalte ändert. Die Annahme konstanter Abgaberraten ist daher eine unzulässige Vereinfachung und verfälscht die Ergebnisse. Die Risiken erscheinen daher im Realfall gegenüber den angeführten Modellannahmen wesentlich verringert.

Als tatsächlich eingetretenes Beispiel ist ein Zwischenfall zu erwähnen, der sich anfangs April 1992 bei einem Wettrennen von Elektrofahrzeugen in Phoenix, USA, ereignete:

Ein mit einer US-amerikanischen Zink-Brom-Batterie (50 kWh) betriebenes Fahrzeug fiel während des Wett-

bewerbes aufgrund eines Schadens an der Zink-Brom-Batterie aus. Infolge eines rein mechanisch bedingten Defektes — es hatten sich eine oder mehrere Schlauchverbindungen gelöst, durch die Elektrolyt, d. h. Bromkomplex und wäßrige Lösung in emulgierter Form gepumpt wurde — wodurch größere Mengen des Bromkomplexes in das Innere des Wagenraumes verspritzt und direkt in Kontakt mit dem Fahrer sowie — in fein verteilter Form — auf die mehr als 50 °C heiße Fahrbahnoberfläche gelangten.

Die schwerwiegenden Mängel bzw. das Fehlen des notwendigen Sicherheitssystems dieser Batterie, das ein sofortiges Abschalten der Pumpen bei einem so gravierenden Leck hätte auslösen müssen, können nicht scharf genug kritisiert werden.

Nach dem Anhalten des Fahrzeuges wurde der Fahrer in ein Spital eingeliefert, es erfolgte eine Neutralisierung des verschütteten Elektrolyten durch Hilfsmannschaften.

Die katastrophalen Folgen eines vergleichbaren Ereignisses in einem Kraftfahrzeug, bei dem ähnliche Mengen Benzin im heißen Motorraum ausfließen und im Fahrzeug verspritzt werden, sind leicht abzuschätzen.

Der betroffene Lenker blieb zweieinhalb Tage im Spital unter ärztlicher Beobachtung, um anschließend, ohne irgendwelchen gesundheitlichen Schaden davongetragen zu haben, entlassen zu werden. (Er hat bald darauf wieder Rennen bestritten.) Dieser Vorfall wurde zum Anlaß genommen, um eine heftige und unsachliche Polemik gegen die Zink-Brom-Batterie wegen deren angeblicher Gefährlichkeit anzuzetteln, u. a. in angesehenen Fachzeitschriften wie Batteries International [6] (Nicht erwähnt wurde dabei die Teilnahme eines weiteren, mit einer SEA-Zink-Brom-Batterie ausgerüsteten Fahrzeuges, das an dieser Veranstaltung bis zum Abbruch des Rennens die Anforderungen ohne jede Schwierigkeit oder Betriebsstörung erfüllte).

Der Sachverhalt demonstriert im Gegensatz zu den geäußerten Befürchtungen in eindrucksvoller Weise, daß auch in einer äußerst kritisch anmutenden Situation die Inhaltsstoffe dieses Speichersystems — speziell der bromspeichernden Komplexe — die Gesundheit der unmittelbar von einem Zwischenfall betroffenen Personen nur in relativ geringem Maße gefährden. In einem Abstand von 10–20 m war bei dem beschriebenen Unfall von den Anwesenden kein Bromgeruch oder gar eine Belästigung durch Bromdämpfe wahrzunehmen.

Die Argumentation der Überhitzung der Batterie (die Betriebstemperatur soll nicht über 45 °C steigen) sowie die behauptete Notwendigkeit der kontinuierlichen Zirkulation großer Mengen der bromspeichernden Komplexphase entsprechen nicht den Tatsachen [6]. Überhöhte Temperatur bewirkt hauptsächlich beschleunigte Selbstentladung — bei steigender Leistungsabgabe der Batterie —, aber keinen grundsätzlichen Funktionsverlust oder die Gefahr eines Überdrucks, auch im Bereich von 60–80 °C.

2. Gefährdung durch Brand oder Kurzschluß: Einen weiteren wichtigen Aspekt stellen die Folgen eines Batteriebrandes dar (Kurzschluß oder Fehler im Leitungssystem, Kontakte). Es wurde vom TÜV Bayern versucht, realistische Szenarien unter Annahme verschiedener Randbedingungen — wie Luftzufuhr, Temperatur, betroffener Anteil an brennbarem Material (Kunststoff, Kohle) auf die Bildung und Ausbreitung von Brom-

wasserstoffsäure HBr und Bromdioxinen bzw. -furanen zu untersuchen (40 kg PÄ und PP, 10 kg Kohle, 43,5 kg Brom bei 15 kWh). Hierbei sind wieder der Ladezustand und die vorhandene Menge des als Polybromid gebundenen Broms zu berücksichtigen. Die bromreiche Komplexphase selbst ist nicht brennbar und hat überdies flammhemmende bzw. feuerlöschende Eigenschaften (hohe spezifische Wärme, kühlende Wirkung):

Das Ergebnis zeigte, daß selbst bei ungünstiger Ausbreitungssituation der MAK-Wert (5 ppm bis 17 mg/m³) in 50 m Entfernung deutlich unterschritten und akute Gefährdungen durch HBr-Immissionen nur in unmittelbarer Umgebung des Brandes und bei längerer Aufenthaltsdauer in den Brandgasen zu erwarten sind.

Desgleichen kann nur länger dauernder Aufenthalt in unmittelbarer Brandnähe zur Aufnahme hoher, unter Umständen nicht mehr akzeptabler Dosen von polybromierten Dibenzodioxinen (PBrDD) und -furanen (PBrDF) führen. (In 50 m Entfernung aufgenommene PBrDD/PBrDF-Dosen betragen etwa das Dreifache der heute normal aufgenommenen TCDD-Toxizitätsäquivalente 1–10 pg/d und kg Körpergewicht.) Dazu soll ergänzend bemerkt werden, daß diese letztgenannten Annahmen bzw. Ergebnisse einigermaßen hypothetisch anmuten und außerdem Angaben über die tatsächliche Toxizität von „Bromdioxinen“ nicht vorliegen [5].

Insgesamt können diese Schädwirkungen als gering eingestuft werden. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, daß bei raschem Temperaturanstieg bedeutende Mengen an elementarem Brom aus vorhandener Komplexphase freigesetzt werden. Dies würde insbesondere in geschlossenen Räumen bei Ladung der Batterie ein nicht zu unterschätzendes Risiko (Gefahrenmoment) darstellen. So kann man sicher ein Horrorszenario entwerfen, wenn angenommen wird, daß theoretisch innerhalb einer Minute mehr als 32 kg Brom aus einer kleinen punktförmigen Quelle freigesetzt werden. Dieses Bild hat allerdings kaum einen Bezug zu möglichen realen Gegebenheiten.

3. Bildung explosiver Gasgemische beim Laden: Grundsätzlich besteht die Möglichkeit einer Wasserstoffentwicklung entweder bei extremer Überladung der Batterie und Verarmung an Zn⁺⁺-Ionen im Katholyten, ferner z. B. in Stehzeiten durch langsame Korrosion des Zinks oder bei Störungen infolge der Gegenwart metallischer Verunreinigungen wie z. B. Eisen im Elektrolyten. Es zeigte sich, daß gegenüber der erstgenannten Gefahr ein sozusagen natürlicher Schutzmechanismus wirksam wird, daß nämlich bei zunehmender Schichtdicke des abgeschiedenen Zinks und dendritisch kristallinem Wachstum ab einer bestimmten Ladungsdichte mechanisch bedingte Kontakte des Metalles in den Poren des Separators mit der bromhaltigen Komplexphase auftreten, die eine kontinuierliche Selbstentladung zur Folge haben, so daß die Voraussetzungen für eine Wasserstoffentwicklung auch bei einem „endlosen“ Ladeprozeß nicht erreicht werden. (Allerdings tritt eine Erwärmung der Batterie ein.)

Durch Korrosion werden im allgemeinen nur sehr geringe Wasserstoffmengen freigesetzt, die durch ein Überdruckventil oder einen Rekombinator entfernbar sind.

Mit edleren Metallionen verunreinigte Elektrolyte erfordern deren Entfernung aus der Batterie und eine Reinigung bzw. Aufarbeitung. Insgesamt gesehen stellt die H₂-Bildung keine Gefahrenquelle von Bedeutung dar.

Zur Vermeidung des Eintretens solcher geschilderter Szenarios wird die Sicherheit der Batterie im Normalbetrieb und bei Unfällen durch eine Reihe spezieller Maßnahmen optimiert:

— Konstruktive Maßnahmen: hermetische Kunststoffverschweißung führt zu hoher mechanischer Stabilität des Zellblockes. Kompakte Bauweise der Einheit.

Ergebnisse von Vibrations- und Crashtests:

Vibrationstests mit Belastungsspitzen von 25 g zeigten keine Auswirkungen [7] (Abb. 6, 7).

In einem Crashtest wurde eine 15 kWh/144-V-Batterie, Gewicht 353 kg, (1,5/1,35/0,28 m), 2 × 48 Zellen, durch Abwurf von einem Fallturm aus einer Höhe von 12,4 m beim Aufprall Beschleunigungen bzw. Verzögerungen von 40–60 (70 g) (Spitzenwert 150 g) ausgesetzt. Die Aufprallgeschwindigkeit betrug etwa 53 km/h.

Dabei traten Deformationen am unteren Rand der Batterieaußenhülle auf. Sie blieb jedoch voll funktionsfähig und konnte ohne Schwierigkeiten entladen und geladen werden [8] (Abb. 6, 7).

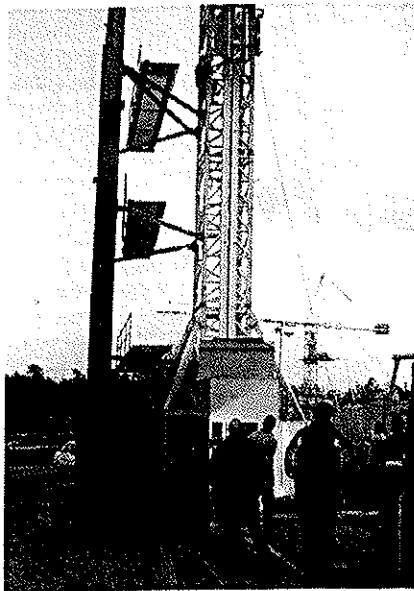


Abb. 6. Crash-Test: Versuchsanordnung mit einer Zink-Brom-Batterie am Fallturm

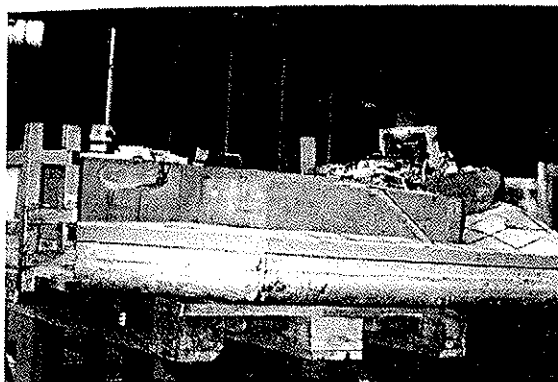


Abb. 7. Deformation des Außengehäuses der Batterie nach dem Fallversuch

- Anordnung der Batterie in der sichersten Position im Fahrzeug (Sicherheitsfahrergastzelle). (ev. getrennte Anordnung von Reservoir und Zellenpaket (stack)).
- Zusätzliche Umhüllung (Sicherheitsbehälter) zur Aufnahme von eventuell austretenden Elektrolyten infolge Leckwerdens des stacks oder Leitungen bzw. Elektrolytreservoirs.
- Isolation des Batteriecontainers gegen Hitze einwirkung (Brand) von außen.
- Automatischer Pumpenstopp bei Stoß-Beanspruchung (Unfall)!
- Mikroprozessorgesteuerter Batterie-Controller für alle sicherheitsrelevanten Parameter.
 - Elektrolyttemperatur, Kühlung, redundante Kontrolle
 - Leckagen: Ausschalten — Abstellen (Pumpen)
 - Überladungsschutz (Ladestandsanzeiger, Abschaltung bei 2 V)
 - Pumpenüberwachung

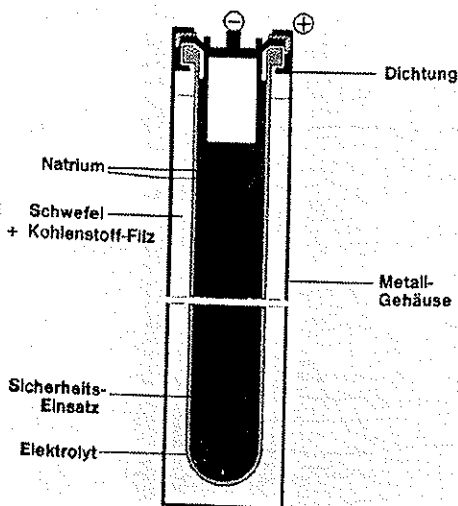


Abb. 8. Aufbau einer Natrium/Schwefel-Einzelzelle nach ABB, mit Sicherheitseinsatz

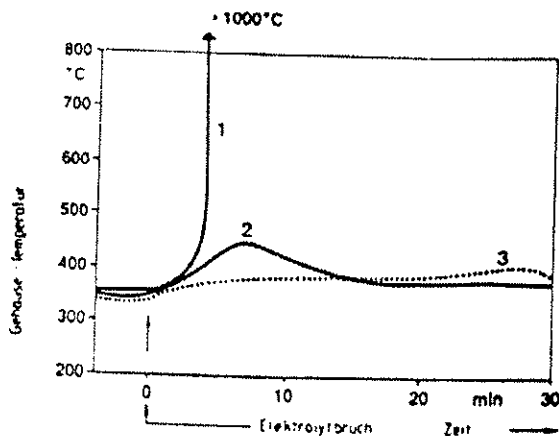


Abb. 9. Temperaturverlauf in der Na/S-Einzelzelle im Crash-Test. Temperaturanstieg mit und ohne Sicherheitseinsatz

Verwendung geeigneter Sensoren bzw. Monitore für die elektronische Überwachung und Datenspeicherung. Die Ergebnisse der Feldversuche sowie der verschiedenen Tests verliefen zufriedenstellend und lassen im Vergleich zu anderen Batterietypen das Gefahrenpotential erfreulich niedrig erscheinen.

Zusätzliche Maßnahmen: Qualitätskontrolle, Schulungsmaßnahmen aller mit dem Verkehr befaßten Institutionen [7, 8, 9].

Ergänzend sei der Fall erwähnt, daß ausgetretener Elektrolyt, d. h. wäßrige — und Komplexphase nicht vollständig entfernt werden können und in das Erdreich und Abwassersystem gelangen:

Komplexiertes Brom wird im allgemeinen durch in großem Überschuß vorhandene organische Substanzen reduziert (Bromierung!). Die quarternären Komplexbildner weisen keine Toxizität auf, $ZnBr_2$ und $ZnCl_2$ sind nur in geringem Maße umweltschädlich (Verdünnung), KCl ist unbedenklich.

Die Umweltrisiken beim Betrieb der Natrium-Schwefel-Batterie

(Vergleich zum Natrium/Metallchlorid- ($Na/MeCl_2$) System):

1. Chemischer Kurzschluß: Aufgrund der Verwendung von flüssigem Natrium und Schwefel bei rund $350\text{ }^\circ\text{C}$ in großen Mengen besteht im Schadensfall, bei Zerstörung der Batterie ein hohes Gefahrenpotential: Die Hauptgefahr geht von der extrem heftigen, energiereichen Reaktion bei Kontakt der flüssigen Komponenten im Falle eines Bruches des keramischen β -Korundelektrolyten oder sonstiger Beschädigung der Zellen aus.

Dies kann zu einem raschen Temperaturanstieg bis zu mehr als $1000\text{ }^\circ\text{C}$ führen und bedingt den Aufbau eines hohen Überdruckes ($> 20\text{ bar}$) infolge der Verdampfung von Schwefel. Die dadurch verursachte Zerstörung der Batterie und der Zutritt von Luft und Feuchtigkeit kann die Bildung von Schwefeldioxid, ferner Brände sowie die Entwicklung von Wasserstoff und Entstehung von H_2S hervorrufen. Neben den äußerst giftigen und gefährlichen Schwefelverbindungen besteht außerdem Explosionsgefahr bei Anwesenheit ausreichender Wassermengen.

Vollständige Zerstörung und Verschmelzen von Zellkomponenten ist möglich.

Dieses Gefahrenpotential versucht man durch wirksame Maßnahmen zu minimieren (Abb. 8, 9).

2. Überhitzung: Wegen der stets einzuhaltenden Betriebstemperatur von $300\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ sind trotz aller Sicherheitsvorkehrungen die latenten Gefahrenquellen bei Betriebsstörungen oder Beschädigungen nicht zu unterschätzen.

Die effiziente Wärmeisolation (Vakuumfolienwärmedämmung) bringt das Problem einer leichten Überhitzbarkeit bei hoher Leistungsabgabe mit sich. Weitere Schwierigkeiten verursachen auch die äußerst korrosiven und aggressiven Polysulfidschmelzen, die Zellkomponenten bzw. Materialien (Gehäuse) angreifen können [10, 11, 12, 13].

Beim Einsatz der $Na-NiCl_2$ -Batterie werden die angeführten Sicherheitsrisiken des Na/S-Systems weitgehend vermieden. Bei Zerstörung der Zelle — Bruch des Elektrolyten — und chemischem Kurzschluß entstehen nur die festen Reaktionsprodukte $NaCl$ und Metall (Ni

oder Al) bei geringerer Wärmeentwicklung. Der Aufbau hohen Überdruckes durch toxische Substanzen ist nicht möglich (kein S oder keine S-Verbindungen vorhanden). Die prinzipielle Umweltgefährdung und Sicherheitsrisiken erscheinen bei diesem Batterietyp beträchtlich verringert [12, 13].

Recyclingprozesse

Wiederverwertung schadhafter funktionsuntüchtiger Blei-Schwefelsäure-Batterien

Für die Aufarbeitung und das Recycling von Bleibatterien zur Wiedergewinnung des Rohstoffes Blei existieren in großem Maßstab erprobte industrielle Prozesse. (Ein Großteil des in Bleibatterien verwendeten Materials stammt aus Schrottbatterien >80% in USA, Japan, in Österreich rund ein Drittel des Gesamtbleibedarfes [10, 14].) Zwei grundsätzlich verschiedene Verfahren kommen zur Anwendung:

1. Die direkte Verhüttung unzerkleinerter Schrottbatterien im Schachtofen — Anwendung modifizierter Technologien für die Verhüttung von Akku-Schrott in Kurztrommel- oder Elektroöfen.
2. Primäre Trennung des angefallenen Materials nach Entfernung der Schwefelsäure in verschiedene Fraktionen:

- antimonhaltige Teile (Gitter, Polverbindungen usw.)
- antimonfreie, bleihaltige Massen und bleifreie Fraktion (Kasten, Behältermaterial, Separatoren, d. h. Kunststoffe)

Anschließend werden die einzelnen bleihaltigen Fraktionen den entsprechenden Raffinationsprozessen zur Herstellung von Reinblei bzw. Bleilegierungen zugeführt. Neuerdings gibt es alternative Ansätze zur Recycling von Blei und Schwefelsäure durch kathodische, also elektrochemische Behandlung von Batterieschrott. Hierbei wird der PbO, PbO₂ und PbSO₄ enthaltende Schrott zu porösen Platten, d. h. Elektroden verpreßt und in H₂SO₄-Lösung zu Blei reduziert, bei gleichzeitiger Aufkonzentrierung von Schwefelsäure. Über den ökonomischen und technischen Erfolg des Verfahrens kann noch nichts Endgültiges ausgesagt werden [15]. Ein Hauptproblem bei der Wiederverwertung stellt der Antimon Gehalt der Gitterlegierungen dar, der einerseits die mechanische Stabilität und insbesondere die Korrosionsbeständigkeit der positiven Platte bewirkt (Lebensdauer, Zyklenfestigkeit), andererseits führt aber die Auflösung von Antimon im Elektrolyten und dessen Ab-

scheidung in der negativen aktiven Masse zu erhöhter Wasserstoffabscheidung (Antimon(Sb)-Vergiftung) und Selbstentladung der Batterie. Die Einschleppung von Sb-Spuren in das Material für die Herstellung der aktiven Masse muß daher unter allen Umständen vermieden werden.

Abschließend soll auf die Möglichkeit verwiesen werden, durch Blei oder Bleiverbindungen verseuchtes, verunreinigtes Erdreich durch Laugung mit Chelatbildnern wie z. B. EDTA-Lösung zu reinigen und das Metall wiederzugewinnen (Laugungsfiltration).

Dies kann z. B. in der Umgebung von Batterieproduktions- und Wiederaufbereitungsanlagen erforderlich sein, wenn der Boden untragbar hohe Bleikonzentrationen aufweist (Altlastensanierung) [16].

Ein Hauptvorteil der ZnBr-Batterie besteht in der Verwendung billiger Ausgangsmaterialien und deren weitgehender Rezyklierbarkeit. Abbildung 10 zeigt die Materialverteilung und die Rezyklierbarkeit der Batteriekomponenten.

Die Entsorgung der Kunststoffmaterialien, im wesentlichen Polyäthylen (PÄ), erfolgt heute durch Verbrennen unter gleichzeitiger Beseitigung von elementarem Kohlenstoff [7] (ferner sei darauf hingewiesen, daß die derzeit verwendeten Separatoren Füllmittel auf SiO₂-Basis enthalten). Die in Entwicklung befindlichen Verfahren werden in der Zukunft durch Anwendung selektiver Löseprozesse eine Wiedergewinnung und bzw. Verwertung des Materials gestatten.

Die metallischen Anteile sind zu 100% recycelbar (z. B. die Stromkollektoren aus Aluminium, Ag in den Endplatten, ferner Fe und Cu-Teile).

Geringe Anteile aus Viton (Fluorkautschuk z. B. Verbindungsschläuche) müssen deponiert werden.

Der Elektrolyt als gewichts-, volumen- und vor allem kostenmäßig wichtigste Komponente des Systems ist praktisch unbegrenzt verwendbar und zeigt keinerlei Alterungs- und Abbauerscheinungen — auch nach 2000–3000 Zyklen (hervorragende Stabilität auch der organischen Komplexbildner). Der SEA-Elektrolyt besteht aus:

- ZnBr₂
- ZnCl₂
- KCl als Leitsalz
- den quarternären Komplexbildnern N-Methyl-Ethyl-Morpholiniumbromid (MEM) N-Methyl-Ethyl-Pyrrolidiniumbromid (MEP) sowie
- einer geringen Menge überschüssigen freien Broms.

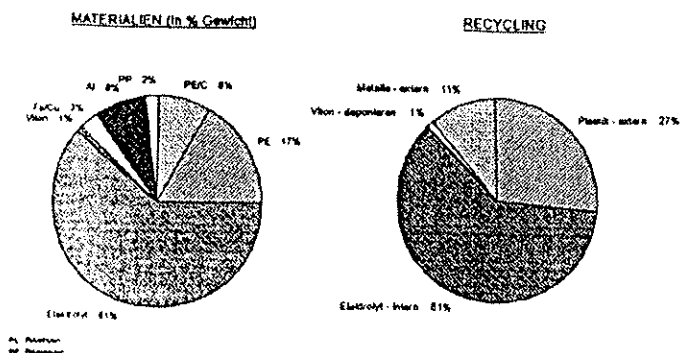


Abb. 10. Materialverteilung und Rezyklierbarkeit der Komponenten der Zink-Brom-Batterie

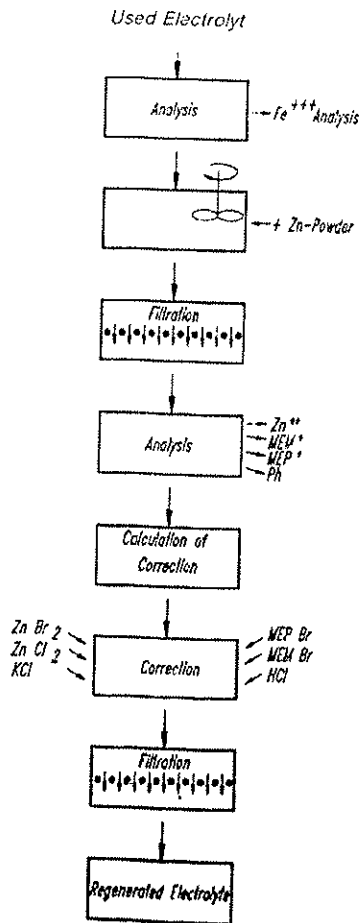


Abb. 11. Verfahrensschema für das Recycling des Zink-Brom-Batterie-Elektrolyten (SEA-Grafikservice)

Im Prinzip kann er in verschiedenen neuen Batterie-stacks wieder eingesetzt werden. Bei beschädigten oder funktionsuntüchtig gewordenen Einheiten oder in teilweise geladenem Zustand muß der Elektrolyt regeneriert werden, um die Einsatzfähigkeit wiederherzustellen: In diesen Fällen ist auch ein Anteil bromspeichernder Komplexphase vorhanden, während nicht umgesetztes Zink als metallische Schicht an den negativen Elektroden haften bleibt. Dieser zweiphasige Elektrolyt wird in einem entsprechenden Reaktor mit Zinkpulver behandelt (Kühlung), wobei das verfügbare aktive Brom — aus dem Komplex — zu Bromid, d. h. unter Entstehung von $ZnBr_2$ reduziert wird. Nach Filtration von überschüssigem Zinkpulver wird die bromfreie Lösung durch Zugabe der entsprechenden Salze wieder auf die gewünschte Zusammensetzung gebracht — nach genauer analytischer Kontrolle — und kann in einer neuen Batterie wieder eingesetzt werden. In den hermetisch kunststoffverschweißten Zellpaketen verbleibende Bromreste können durch Behandlung mit reduzierenden Lösungen wie Thiosulfat, Sulfid oder Zinkpulversuspension entfernt werden, an den Elektroden haftende Zinkreste in analoger Weise mit Halogenwasserstoffsäuren (HBr, HCl).

Ein infolge der Anreicherung von Verunreinigungen unbrauchbar gewordener Elektrolyt kann zur Wiedergewinnung von Zink und Brom einer Elektrolyse analog dem Ladeprozeß in der Batterie unterworfen werden bzw. können in einer potentialkontrollierten Vorelektrolyse die edleren Metalle abgeschieden und die Lösung auf diese Weise gereinigt werden.

Eine ausreichende Wirksamkeit zeigt auch der beim Versetzen mit Zinkpulver einsetzende Zementationsprozeß, der zur bevorzugten Abscheidung der edleren Metalle wie Eisen (Fe^{3+}) führt (Abb. 11).

Auch die abgeschiedene bromreiche Komplexphase kann — nach Reduktion des Broms — wiederverwendet werden.

Zusammenfassend können die Recyclingmöglichkeiten beim Zink-Brom-System sowohl wegen der einfachen technischen Realisierbarkeit als auch vom ökonomischen Standpunkt aus als sehr günstig beurteilt werden [7, 8, 9, 10, 17, 18].

Recycling von Na/S-Batterien

Im erkalteten Zustand der Batterie stellen Na und S bzw. Polysulfide keine unmittelbare Bedrohung dar (Abwesenheit von $H_2O!$).

Tabelle 2. Classification of materials in sodium-sulfur battery disposal

	Non-hazardous	Neutralize	Recycle
Low carbon steel	x	—	?
Aluminium	x	—	?
Stainless steel	x	—	?
Copper	x	—	?
Ceramic insulation	—	—	—
Sodium	x	—	—
Sodium polysulfides	—	x	x
Chromium compounds	—	—	?
Sulfur	—	EPA Toxic?	—
Alumina	x	—	x
Graphite	x	—	—

Tabelle 2 zeigt die Inhaltsstoffe der Batterie, wobei nur Natrium, Polysulfid und mit Vorbehalt Chromanteile als bedenkliche (gefährliche) Stoffe eingestuft werden [19]. Die Situation stellt sich relativ kompliziert dar, da vor allem die metallisches Natrium enthaltenden Bestandteile von den übrigen Batteriekomponenten getrennt aufgearbeitet werden müssen und die äußerst hohe Reaktionsfreudigkeit von Natrium, insbesondere mit Wasser (Feuchtigkeit) bei diesen Maßnahmen sorgfältig beachtet werden muß. Dies wird die Erprobung selektiver Trennverfahren erfordern. Fallen beschädigte und funktionsunfähige Batterien im vollgeladenen Zustand an, so befindet sich die Hauptmenge des Natriums innerhalb der Keramikröhrchen, während im Außenraum im wesentlichen Schwefel im Graphitfilz eingebettet vorliegt. Im entladenen Zustand überwiegt das Reaktionsprodukt Polysulfid, während in anderen Ladezuständen Reaktanden und Produkte — also Natrium, Schwefel und Sulfide nebeneinander vorliegen. Bei ABB in Heidelberg ist eine Recyclinganlage mit einer Kapazität von 500 000 Zellen/Jahr in Betrieb.

Die Recycling-Quote beträgt 97%. Während die mechanische Trennung des Edelstahlgehäuses, der Wärmeisolation und der keramischen Vergußmasse problemlos ist und etwa 80% der Batteriemasse erfaßt, sind die verbleibenden 20%, wie bereits erwähnt, schwieriger zu handhaben.

Natrium wird dabei selektiv durch Behandlung mit Paraffinöl bei 120 °C verflüssigt und kann in den Batterien wiederverwendet werden.

Schwefel und Polysulfide werden mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert und können in der Farbstoffindustrie sowie der Gerbstoffherstellung eingesetzt werden. An den verbleibenden β -Korund-Keramikresten und Scherben zeigt die Industrie für feuerfeste (hochtemperaturbeständige-refractory) Materialien Interesse [20].

Neben dem eigentlichen Recycling und der Wiederverwendung der Batterie wird auch eine Verwertung der Rückstände (Abfälle) diskutiert, welche auf eine Herstellung kommerziell interessanter Substanzen abzielt, und zwar auf Na-Sulfate, Sulfite, Sulfide bis zu Thiosulfat und Dithionit als kostenmäßig interessanteste Produkte [19]. Der weitere Fortgang und Erfolg solcher Entwicklungen muß abgewartet werden.

Zusammenfassung

Die durch Traktionsbatterien erzeugten Umweltbelastungen und Risiken sind bei Normalbetrieb als gering zu beurteilen. (Beim ZnBr- und Na/S-System ist das Fehlen von Ladegasen vorteilhaft.) Bei Beschädigung oder weitgehender Zerstörung von ZnBr- oder Pb/H₂SO₄-Batterien besteht ein begrenztes Gefahrenpotential, das im Brandfall ansteigt. Die Erreichung und Einhaltung der erforderlichen Sicherheitsstandards wird infolge der extremen Reaktivität der aktiven Massen bei hoher Temperatur für die Na/S-Batterie am aufwendigsten und auch am schwierigsten zu realisieren sein; eine Verringerung der Risiken kann durch den Einsatz von Na-MeCl₂-Systemen erwartet werden.

Es soll aber auch in diesem Zusammenhang nachdrücklich darauf hingewiesen werden, daß die oft verheerenden Folgen von Bränden und Explosionen von Benzintanks bei einer Unzahl täglicher Unfälle im gegenwärtigen Verkehrssystem von der Öffentlichkeit als unvermeidlich und normal hingenommen werden. Besonders ausgeprägt scheint diese Haltung bei einzelnen Personen und Lobbies mit erkennbaren wirtschaftlichen Interessen zu sein, die gegen die Alternative E-Fahrzeug mit besonderer Vehemenz zu Felde ziehen!

Entsorgung und Recycling wird mit der Bleibatterie seit langem erfolgreich praktiziert, für das Zink-Brom-System bestehen in dieser Hinsicht ausgezeichnete Perspektiven, während diese Problematik für die Na/S-Batterie schwieriger zu bewältigen ist.

Es gilt, die Anstrengungen zielbewußt und konsequent fortzusetzen und zu intensivieren, um nach der Methode

der kleinen Schritte auf diesem langen und steinigen Weg das E-Fahrzeug zum endgültigen Erfolg führen zu können.

Literatur

1. Wiener Garagengesetz v. 27. 9. 1957, 10/2 § 34 (1) bzw. § 32 (4)
2. Technische Information der Accumulatorenfabrik Sonnenschein GmbH nach VDE 0510
3. Batteries International 11, p 5 (April 1992)
4. Schallaböck KO, Lichtl E (1984) Vorausschauende Umweltverträglichkeitsprüfung für Zink-Brom-Batterien. Institut für Umweltforschung, Forschungsgesellschaft Joanneum, Graz
5. TÜV-Bayern, G3-UTM50, Dr. Steininger, 25. 11. 1991 bzw. 10. 1. 1992
6. Batteries International 12, p 80 (Juli 1992)
7. Tomazic G (1993) Die Zink-Brom-Batterie. In: Ledjeff K (Hrsg) Energie für Elektroautos. C. F. Müller, Karlsruhe, S 149
8. Tomazic G (1993) Die Zink-Brom-Batterie — Eine seriöse Kandidatin für die Elektrotraktion. Fachveranstaltung „Batterien und Ladetechnik“, Haus der Technik, Essen (März 1993)
9. Tomazic G (1990) Österr Ing- und Architektenzeitschrift (ÖIAZ) 135 (9): 392
10. Neckel A, Fabjan Ch (1980) Chancen für das Elektrofahrzeug. Teil I. Batterien für elektrische Straßenfahrzeuge. Energiepolitische Schriftreihe, Bd. 6. Bundesministerium für Handel, Gewerbe und Industrie. Springer, Wien New York, S 104 und 194
11. Fischer W (1982) DECHEMA Monographien, Bd 92, S 103
12. Tilley AR, Wedlake RJ (1987) Electric Vehicle Developments 6 (4): 119
13. Böhm H (1984) Fachtagung „Batterien und Brennstoffzellen“, Essen
14. Kordesch KV (1977) Batteries, vol 2. Lead acid batteries and electric vehicles. Marcel Dekker, New York
15. Wendt H, Pizak V (1989) UNESCO Expert Workshop: „Contribution of Electrochemistry to Energy Conservation and Saving and Environmental Protection“. Gaussig, p 203
16. Nilson O (1992) 4th International Seminar on Battery Waste Management, vol 4. November 1992, Florida, J. V. Rouse, „Leaching and Recovery of Lead from Soil by Application of Mining Techniques“
17. Fabjan Ch (1989) UNESCO Expert Workshop: „Contribution of Electrochemistry to Energy Conservation and Saving and Environmental Protection“. Gaussig, p 61
18. Fabjan Ch, Kordesch K (1987) DECHEMA Monographien, Bd 109. VCH-Verlagsgesellschaft, S 355
19. Nilson O (1992) 4th International Seminar on Battery Waste Management, vol 4. November 1992, Florida, D. Corbus, „Recycling of electric vehicle batteries“
20. Weddingen G (1993) private Mitteilung

*Univ.-Prof. Dr. Christoph Fabjan
Dr. Hermann Kronberger
Institut für Technische Elektrochemie
Technische Universität Wien
Getreidemarkt 9/158
A-1060 Wien*